

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302998

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl. C09J 7/02  
C09J 5/00  
C09J 7/00  
C09J163/00  
C09J201/00  
H01L 21/52  
// C09J133/06

(21)Application number : 2001-035772

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.2001

(72)Inventor : SUMIYA KEIJI  
INADA TEIICHI  
SHIMADA YASUSHI  
TANAKA HIROKO  
IWAKURA TETSUO  
KURITANI HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000041346 Priority date : 15.02.2000 Priority country : JP

## (54) ADHESIVE FILM AND ITS APPLICATION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an adhesive film with excellent heat resistance after moisture absorption, reflow resistance and adhesion after moisture absorption and a semiconductor device which ensures high liability under high temperature and humidity conditions using the film.

**SOLUTION:** The adhesive film contains a filler which has a pore with an average diameter of 0.01–2.0  $\mu$ m and a pore content by volume of 0.1–20 volume %. The adhesive film is obtained by coating and drying a composition containing the filler and satisfies the relationship:  $0.75 > a/b$  (wherein, (a) is a contact angle between the filler and water and (b) is a contact angle between water and a material obtained by coating and drying the composition except the filler).

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-302998  
(P2001-302998A)

(43)公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコート(参考)
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 0 4
5/00		5/00	4 J 0 4 0
7/00		7/00	5 F 0 4 7
163/00		163/00	
201/00		201/00	

審査請求 未請求 請求項の数19 O.L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-35772(P2001-35772)
(22)出願日	平成13年2月13日 (2001.2.13)
(31)優先権主張番号	特願2000-41346(P2000-41346)
(32)優先日	平成12年2月15日 (2000.2.15)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72)発明者	住谷 圭二 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内
(72)発明者	福田 稔一 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内
(74)代理人	100078662 弁理士 津国 肇 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接着フィルムおよびその用途

(57)【要約】

【課題】吸湿後の耐熱性、耐リフロー性、吸湿後の接着性などに優れる接着フィルム、これを用いた、高温高湿条件下における高い信頼性を確保する半導体装置を提供する。

【解決手段】平均径0.01~2.0μmの空孔を有し、空孔の体積含有率が0.1~20体積%としたフィラーを含有する接着フィルムである。また、フィラーを含有する組成物を、塗布、乾燥させてなる接着フィルムであって、フィラーの水との接触角をa、前記組成物からフィラーを除く配合物を塗布、乾燥させたものの水との接触角をbとするとき、 $0.75 > a/b$ の関係を満たす接着フィルムである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均径0.01～2.0μmの空孔を体積含有率で0.1～20体積%含有する接着フィルム。

【請求項2】 フィラーを含有する、請求項1記載の接着フィルム。

【請求項3】 (1) 下記(2)エポキシ樹脂と非相溶である重量平均分子量が10万以上の高分子化合物、(2)エポキシ樹脂、(3)エポキシ樹脂の硬化剤、(4)フィラーおよび(5)硬化促進剤を含有する組成物を、塗布、乾燥させ、平均径0.01～2.0μmの空孔を体積含有率で0.1～20体積%含有する接着フィルム。

【請求項4】 フィラーを含有する組成物を、塗布、乾燥させてなる接着フィルムであって、フィラーと水との接触角をa、前記組成物からフィラーを除く配合物を塗布、乾燥させたものと水との接触角をbとするとき、 $0.75 > a/b$ の関係を満たす接着フィルム。

【請求項5】 (1) 下記(2)エポキシ樹脂と非相溶である重量平均分子量が10万以上の高分子化合物、(2)エポキシ樹脂、(3)エポキシ樹脂の硬化剤、(4)フィラーおよび(5)硬化促進剤を含有する組成物を、塗布、乾燥させてなる接着フィルムであって、前記(1)～(5)の成分が、 $0.75 > a/b$ の関係を満たす(ただし、(4)フィラーと水との接触角をa、(1)、(2)、(3)および(5)の配合物を塗布、乾燥させたものと水との接触角をbとする)接着フィルム。

【請求項6】 (1)～(5)の成分の配合割合が、(1)高分子化合物 50.0～70.0重量%、(2)エポキシ樹脂と(3)エポキシ樹脂の硬化剤との合計 17.0～49.5重量%、(4)フィラー 0.45～10.0重量%および(5)硬化促進剤 0.05～3.0重量%である、請求項3または5記載の接着フィルム。

【請求項7】 (1)重量平均分子量が10万以上の高分子化合物がエポキシ基含有アクリル系共重合体である、請求項3、5または6記載の接着フィルム。

【請求項8】 (2)エポキシ樹脂が変異原性を有しないエポキシ樹脂である、請求項3、5～7のいずれか1項記載の接着フィルム。

【請求項9】 (4)フィラーがシリカである、請求項2～8のいずれか1項記載の接着フィルム。

【請求項10】 (4)フィラーの平均粒径が0.005～0.1μmである、請求項2～9のいずれか1項記載の接着フィルム。

【請求項11】 単層構造からなる、請求項1～10のいずれか1項記載の接着フィルム。

【請求項12】 接着フィルムの片面または両面に保護層を有してなる、請求項11記載の接着フィルム。

【請求項13】 基材層の片面または両面に、直接また

は他の層を介して、請求項1～10のいずれか1項記載の接着フィルムが積層されてなる基材付き接着フィルム。

【請求項14】 基材付き接着フィルムの片面または両面に保護層を有してなる、請求項13記載の基材付き接着フィルム。

【請求項15】 上記基材が耐熱性のフィルムである、請求項13または14記載の基材付き接着フィルム。

【請求項16】 請求項1～12のいずれか1項記載の接着フィルムまたは請求項13～15のいずれか1項記載の基材付き接着フィルムを用いて、半導体素子同士または半導体素子と半導体支持部材とを接着してなる半導体装置。

【請求項17】 請求項1～12のいずれか1項記載の接着フィルムまたは請求項13～15のいずれか1項記載の基材付き接着フィルムとダイシングテープとを半導体ウエハにラミネートした後、ウエハおよび接着フィルムをチップに切断し、その後、ダイシングテープからピックアップした接着フィルム付き半導体素子を用いて、半導体素子同士または半導体素子と半導体支持部材とを接着する半導体装置の製造法。

【請求項18】 請求項1～12のいずれか1項記載の接着フィルムまたは請求項13～15のいずれか1項記載の基材付き接着フィルム上にダイシングテープが積層されてなるダイシングフィルム一体型接着フィルム。

【請求項19】 請求項18記載のダイシングフィルム一体型接着フィルムを半導体ウエハにラミネートし、ウエハと接着フィルムを同時にダイシングした後に接着層付き半導体素子としてピックアップし、半導体素子同士または半導体素子と半導体支持部材とを接着する半導体装置の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着フィルムおよびその用途に関する。さらに詳しくは、半導体装置における半導体チップと支持基板とを接着するのに有用な接着フィルム、これを用いた半導体搭載用配線基板並びに半導体装置およびその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から配線板や半導体パッケージ用の接着剤には、アクリロニトリルバタジエンゴムを主成分とする系が多く用いられている。プリント配線板関連材料として耐湿性を向上させたものとしては、特開昭60-243180号公報に示されるアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネートおよび無機フィラーを含む接着剤があり、また、特開昭61-138680号公報に示されるアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、分子中にウレタン結合を有する両末端が第1級アミン化合物および無機フィラーを含む接着剤がある。

【0003】しかしながら、これらの公知の接着剤は、

3  
PCT(プレッシャークッカーテスト)処理などの厳しい条件下での耐湿性試験を行った場合には、劣化が大きかった。また、高温で長時間処理した後の接着力の低下が大きいことや、耐電食性に劣ることなどの欠点があった。特に、半導体関連部品の信頼性評価で用いられるPCT処理などの厳しい条件下で耐湿性試験を行った場合の劣化が大きかった。このように、ゴムを主成分とする接着剤においては、フィラーなどの補強がなされていたものの、吸湿後の耐熱性に課題があった。

【0004】また最近では、コスト削減の観点から、半導体製造工程の短縮の手法として、半導体ウエハの裏面にあらかじめ接着フィルムをラミネートし、その半導体ウエハを接着フィルムごとダイシングした後、接着剤付き半導体素子としてピックアップしてそのまま支持部材に接着するという製造法が広まりつつあり、この製造工程に対応することも必要になっている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、吸湿後の耐熱性、耐リフロ一性、吸湿後の接着性などに優れる接着フィルム、および、これを用いた、高温高湿条件下において高い信頼性を有する半導体装置を提供するものである。また本発明は、フィルムの仮張りの工程およびその際に使用する機器のいずれも必要としないことを特長とする半導体装置の製造法を提供するものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、次の各発明に関する。

- 1) 平均径0.01~2.0μmの空孔を体積含有率で0.1~20体積%含有する接着フィルム。
- 2) フィラーを含有する、前記1)記載の接着フィルム。

【0007】3) (1) 下記(2)エポキシ樹脂と非相溶である重量平均分子量が10万以上の高分子化合物、(2)エポキシ樹脂、(3)エポキシ樹脂の硬化剤、(4)フィラーおよび(5)硬化促進剤を含有する組成物を、塗布、乾燥させ、平均径0.01~2.0μmの空孔を体積含有率で0.1~20体積%含有する接着フィルム。

【0008】4) フィラーを含有する組成物を、塗布、乾燥させてなる接着フィルムであって、フィラーと水との接触角をa、前記組成物からフィラーを除く配合物を塗布、乾燥させたものと水との接触角をbとするとき、 $0.75 > a/b$ の関係を満たす接着フィルム。

【0009】5) (1) 下記(2)エポキシ樹脂と非相溶である重量平均分子量が10万以上の高分子化合物、(2)エポキシ樹脂、(3)エポキシ樹脂の硬化剤、(4)フィラーおよび(5)硬化促進剤を含有する組成物を、塗布、乾燥させてなる接着フィルムであって、前記(1)~(5)の成分が、 $0.75 > a/b$ の関係を満たす(ただし、(4)フィラーと水との接触角をa、

(1)、(2)、(3)および(5)の配合物を塗布、乾燥させたものと水との接触角をbとする)接着フィルム。

【0010】6) (1)~(5)の成分の配合割合が、(1)高分子化合物 50.0~70.0重量%、(2)エポキシ樹脂と(3)エポキシ樹脂の硬化剤との合計17.0~49.5重量%、(4)フィラー 0.45~10.0重量%および(5)硬化促進剤 0.05~3.0重量%である、前記3)または5)記載の接着フィルム。

【0011】7) (1) 重量平均分子量が10万以上の高分子化合物がエポキシ基含有アクリル系共重合体である、前記3)、5)または6)記載の接着フィルム。

8) (2) エポキシ樹脂が変異原性を有しないエポキシ樹脂である、前記3)、5)~7)のいずれか1項記載の接着フィルム。

9) (4) フィラーがシリカである、前記2)~8)のいずれか1項記載の接着フィルム。

【0012】10) (4) フィラーの平均粒径が0.05~0.1μmである、前記2)~9)のいずれか1項記載の接着フィルム。

11) 単層構造からなる、前記1)~10)のいずれか1項記載の接着フィルム。

12) 接着フィルムの片面または両面に保護層を有してなる、前記11)記載の接着フィルム。

【0013】13) 基材層の片面または両面に、直接または他の層を介して、前記1)~10)のいずれか1項記載の接着フィルムが積層されてなる基材付き接着フィルム。

30 14) 基材付き接着フィルムの片面または両面に保護層を有してなる、前記13)記載の基材付き接着フィルム。

【0014】15) 上記基材が耐熱性のフィルムである、前記13)または14)記載の基材付き接着フィルム。

16) 前記1)~12)のいずれか1項記載の接着フィルムまたは前記13)~15)のいずれか1項記載の基材付き接着フィルムを用いて、半導体素子同士または半導体素子と半導体支持部材とを接着してなる半導体装置。

【0015】17) 前記1)~12)のいずれか1項記載の接着フィルムまたは前記13)~15)のいずれか1項記載の基材付き接着フィルムとダイシングテープとを半導体ウエハにラミネートした後、ウエハおよび接着フィルムをチップに切断し、その後、ダイシングテープからピックアップした接着フィルム付き半導体素子を用いて、半導体素子同士または半導体素子と半導体支持部材とを接着する半導体装置の製造法。

【0016】18) 前記1)~12)のいずれか1項記載の接着フィルムまたは前記13)~15)のいずれか

1項記載の基材付き接着フィルム上にダイシングテープが積層されてなるダイシングフィルム一体型接着フィルム。

19) 前記18) 記載のダイシングフィルム一体型接着フィルムを半導体ウエハにラミネートし、ウエハと接着フィルムを同時にダイシングした後に接着層付き半導体素子としてピックアップし、半導体素子同士または半導体素子と半導体支持部材とを接着する半導体装置の製造法。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】本発明における第1の接着フィルムは、平均径0.01～2.0μmの空孔を体積含有率で0.1～20体積%含有する接着フィルムである。ここで接着フィルムが有する空孔とは、空隙、空間、隙間などを意味し、空孔の平均径とはその空孔の体積を、およそ球に換算した場合の直径を意味する。

【0018】本発明の接着フィルムは、耐PCT性（接着強度の低下の防止）の点から、平均径0.01～2.0μmの空孔を有することが必要であり、0.03～0.1μmであることが好ましい。また、空孔の体積含有率は、耐PCT性および耐リフロー性の点から、接着フィルムの0.1～20体積%であることが必要である。空孔は均一に分散することが好ましい。

【0019】空孔の体積含有率は、以下の方法で算出する。

(a) 走査型電子顕微鏡（SEM）で用いて、フィラーの平均粒径の100倍の長さを1辺とする正方形面積を有し、かつ空孔数が50個存在する場所を設定し、SEM写真を撮影する。

(b) その正方形面積と50個の空孔の面積を次の方法で求める。密度および膜厚が均一な透明なフィルムをSEM写真上に載せて、50個すべての空孔の形に沿ってペンでトレースした後、そのトレースした空孔部分を切り離す。

(c) 同様にして一定の正方形面積部分（50個の空孔部分を含む）を(b)と同様にペンでトレース後、その空孔を除く部分を切り離す。

(d) 切り離した(b)と(c)の重量を測定し、(b)／(c)を求める。

(e)  $V = [(b) / (c)]^{3/2}$  を求める。

(f) (a)～(e)を5回繰り返し、得られたVの平均値を体積含有率とする。

【0020】本発明における第1の接着フィルムは、上記のような空孔を有するものであれば良く、その材質としては、たとえば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、シアネット樹脂などの樹脂を含むものが挙げられ、中でも、エポキシ樹脂、アクリル樹脂を含むものが、耐熱性、接着性などに優れる点で好ましい。

【0021】また、上記のような空孔を有するために、

接着フィルムにフィラーを含有させることがもっとも好ましい。すなわち、空孔の大きさ、空孔の体積含有率は、フィラーの含有量、粒径、凝集形態に依存しており、フィラー含有量が多いほど、フィラーが微細な粒径ほど、そしてフィラーが分散した形態であるほど、空孔の大きさと体積含有率は増加する。このようなフィラーの含有量、形状、形態の因子は、単独でも、また2以上の因子を適宜組み合せて、空孔の大きさ、体積含有率の制御に用いることができる。

10 【0022】また、本発明の第2の接着フィルムは、フィラーを含有する組成物を塗布、乾燥させてなる接着フィルムであって、フィラーと水との接触角をa、前記組成物からフィラーを除く配合物を塗布、乾燥させたものと水との接触角をbとするとき、 $0.75 > a/b$  の関係を満たす接着フィルムである。

【0023】すなわち、第2の接着フィルムは、フィラーを含有すると共に、吸湿後の耐熱性の点から、 $0.75 > a/b$  すなわち、 $a/b < 0.75$  未満であることが必要であり、 $0.66$  未満であることが好ましく、  
20  $0.50$  未満であることがより好ましい。 $a/b$  の下限は $0.25$  程度である。

【0024】なお、フィラーと水との接触角aは以下の方法で測定する。フィラーを圧縮成形して平板を作製し、その上に、水滴を滴下し、その水滴が平板と接触する角度を接触角計で測定する。接触角の値は10回測定した平均値を使用する。フィラーを除く配合物を塗布、乾燥させたものと水との接触角bも、aの測定と同様にして行う。

30 【0025】本発明における第2の接着フィルムも、その材質としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂などの樹脂を含むものが挙げられ、中でも、エポキシ樹脂、アクリル樹脂を含むものが、耐熱性、接着性などに優れる点で好ましい。また、フィラーと水との接触角aは、フィラーの組成、その表面の処理、その作製方法を介してのフィラーの粒径に依存して変化するので、たとえば、シリカ、三酸化二アンチモンを用いること、またフィラーの表面を親和（親水）処理すること、さらにより微細なフィラーを使用すること、により、接触角aを小さくすることができる。このような、接触角に影響を及ぼす因子は、単独でも、また2以上の因子を適宜組み合せて、フィラーと水との接触角の制御を行うことができる。

40 【0026】なお、前記第1の接着フィルムの特性と、第2の接着フィルムの特性を合わせ持つフィルムは、耐PCT性および吸湿はんだ耐熱性が優れている点で、より好ましいものとしてあげられる。

【0027】以下に、本発明の前記第1の接着フィルムおよび前記第2の接着フィルムに共通する事項について説明する。

50 【0028】本発明の接着フィルムの成分としては、

(1) 下記(2)エポキシ樹脂と非相溶である重量平均分子量が10万以上の高分子化合物、(2)エポキシ樹脂、(3)エポキシ樹脂の硬化剤、(4)フライーおよび(5)硬化促進剤、を含有するものが、耐熱性、接着性が優れており、また、170度1時間程度で硬化が完了でき、穏和な条件で製造できるので好ましい。

【0029】前記(1)重量平均分子量が10万以上の高分子化合物は、(2)エポキシ樹脂と非相溶性であることが必要である。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)で標準ポリスチレンによる検量線を用いたポリスチレン換算値である。また、(1)高分子化合物が(2)エポキシ樹脂と非相溶性であるとは、予備硬化後に、(1)高分子化合物が(2)エポキシ樹脂と分離して二つ以上の相に分かれる性質を意味する。この場合、硬化後も(2)エポキシ樹脂と分離して二つ以上の相に分かれたままである。

【0030】上記の(1)高分子化合物としては、アクリルゴムなどのゴム、シリコーン樹脂、シリコーン変性ポリアミドイミドなどのシリコーン変性樹脂などが挙げられる。接着性、耐熱性が高い点から、エポキシ基含有アクリル系共重合体が好ましい。

【0031】エポキシ基含有アクリル系共重合体としては、たとえば、グリジル(メタ)アクリレート2~6重量%を共重合し、残部はエチル(メタ)アクリレートやブチル(メタ)アクリレートまたは両者を共重合した、Tgが-10℃以上のアクリル系共重合体が好ましいものとして挙げられる。グリジル(メタ)アクリレートの共重合量がこの範囲にあると、接着力が確保でき、また共重合体がゲル化を起こさないからである。また、Tgが-10℃以上であると、Bステージ状態での接着フィルムのタック性が適切であり、取り扱い性が良好である。かかる共重合体として、帝国化学産業(株)から市販されている商品名:HTR-860P-3を使用することができる。

【0032】(1)高分子化合物で重量平均分子量が10万以上のものを製造する場合、重合方法としてパール重合、溶液重合などが有効である。(1)高分子化合物の配合量は、50.0~70.0重量%とすることが好ましい。この範囲にあると、弾性率低減、成形時のフロ一性抑制などが充分に確保でき、また高温での取り扱い性も良好である。

【0033】本発明における(2)エポキシ樹脂としては、特に限定されず、公知のものを使用しうるが、2官能以上で、重量平均分子量が5,000未満、望ましくは3,000未満のものが好ましい。このような(2)エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0034】ビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビ

スフェノールF型エポキシ樹脂で液状のものは、油化シェルエポキシ(株)から、エピコート807、エピコート827、エピコート828という商品名で市販されている。また、ダウケミカル日本(株)からは、D.E.R.330、D.E.R.331、D.E.R.361、という商品名で市販されている。また、東都化成(株)から、YD8125、YDF8170という商品名で市販されている。

【0035】(2)エポキシ樹脂としては、得られる硬化物の高Tg化を目的に、多官能エポキシ樹脂を使用することもできる。多官能エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂などが挙げられる。フェノールノボラック型エポキシ樹脂は、日本化薬(株)から、EPPN-201という商品名で市販されている。また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、住友化学工業(株)から、ESCN-190、ESCN-195という商品名で市販されている。また、日本化薬(株)からも、EOCN1012、EOCN1025、EOCN1027という商品名で市販されている。東都化成(株)からもYDCN701、YDCN702、YDCN703、YDCN704という商品名で市販されている。

【0036】本発明における(3)エポキシ樹脂の硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として公知のものを使用でき、たとえば、アミン、ポリアミド、酸無水物、ポリスルフィッド、三弗化硼素、フェノール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物であるビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどが挙げられる。特に吸湿時の耐電食性に優れる点から、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などのフェノール樹脂が好ましい。これには、大日本インキ化学工業(株)から市販されている、商品名:フェノライトLF2882、フェノライトLF2822、フェノライトTD-2090、フェノライトTD-2149、フェノライトVH4150、フェノライトVH4170を使用することができる。

【0037】なお、エポキシ樹脂および硬化剤において、変異原性を有しない化合物、たとえばビスフェノールAを使用しないものが、環境や人体への影響も小さいので好ましい。

【0038】(2)エポキシ樹脂および(3)エポキシ樹脂の硬化剤の合計の配合量は、17.0~49.5重量%であることが好ましい。両者の合計がこの範囲にあると、接着性、成形性(フロ一性)などが確保できるとともに、弾性率も適切な範囲に抑えることができる。

【0039】ここで、(2)エポキシ樹脂と(3)エポキシ樹脂の硬化剤との比率[(2):(3)]は、33:67~75:25であることが好ましい。この比率の範囲にあると、耐熱性、成形性(フロ一性)が良好である。

【0040】本発明における(4)フィラーとしては、シリカ、アルミナ、アンチモン酸化物などの酸化物のほか、窒化物、炭化物、水酸化物を使用することができる。耐熱性、成形性(フロー性)などの点から、シリカ、三酸化二アンチモンが好ましい。また、(4)フィラーの平均粒径は、耐熱性、成形性(フロー性)などの点から、0.005~0.1μmであることが好ましい。なお、フィラーの平均粒径は、レーザー光を使用する回折散乱法により測定することができる。

【0041】なお、上記のシリカとして、シーアイ化成(株)から、平均粒径0.012μmのナノテックSiO<sub>2</sub>という商品名で、また、三酸化二アンチモンとして、日本精鉱(株)から、平均粒径は0.02μmのPATOX-Uという商品名で市販されており、これらのフィラーを使用することができる。

【0042】(4)フィラーの使用量は、0.45~10.0重量%とすることが好ましく、1.0~5.0重量%であることがより好ましい。フィラーの使用量がこの範囲にあると、耐湿性、接着フィルムの貯蔵弾性率、接着強度が十分に確保できる。

【0043】本発明における(5)硬化促進剤としては、各種イミダゾール類が使用できる。イミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテートなどが挙げられる。イミダゾール類は、四国化成工業(株)から、2E4MZ、2PZ-CN、2PZ-CNSという商品名で市販されている。

【0044】また、フィルムの使用期間が長くなる点で潜在性を有することが好ましく、その代表例としてはジシアソジミド、アジピン酸ジヒドラジドなどのジヒドラジド化合物、グアナミン酸、メラミン酸、エポキシ化合物とイミダゾール化合物との付加化合物、エポキシ化合物とジアルキルアミン類との付加化合物、アミンとチオ尿素との付加化合物、アミンとイソシアネートとの付加化合物などが挙げられる。また、室温での活性を低減できる点でアダクト型の構造をとっているものが好ましい。

【0045】(5)硬化促進剤の配合量は、0.05~3.0重量%とすることが好ましい。この範囲にあると、硬化性、耐熱性、接着性およびポットライフが良好である。

【0046】本発明における組成物には、Bステージ(予備硬化状態)における接着剤のタック性の低減、硬化時の可撓性を向上させるなどの観点から、(2)エポキシ樹脂と相溶性があり、かつ重量平均分子量が3万以上の樹脂を5~10重量%程度配合することができる。

【0047】そのような樹脂としては、フェノキシ樹脂、高分子量エポキシ樹脂、超高分子量エポキシ樹脂、極性の大きい官能基含有ゴム、極性の大きい官能基含有

反応性ゴムなどが挙げられる。フェノキシ樹脂は、東都化成(株)から、フェノートートYP-40、フェノートートYP-50という商品名で市販されている。また、フェノキシアソシート社から、PKHC、PKHH、PKHJという商品名で市販されている。

【0048】高分子量エポキシ樹脂は、分子量が3万~8万の高分子量エポキシ樹脂、さらには、分子量が8万を越える超高分子量エポキシ樹脂(特公平7-59617号公報、特公平7-59618号公報、特公平7-59619号公報、特公平7-59620号公報、特公平7-64911号公報、特公平7-68327号公報など参照)がある。極性の大きい官能基含有反応性ゴムとして、カルボキシル基含有アクリルゴムは、帝国化学産業(株)から、HTR-860Pという商品名で市販されている。

【0049】また、本発明における組成物には、異種材料間の界面結合を良くするために、カップリング剤を配合することもできる。そのようなカップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0050】上記のシランカップリング剤は、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランがNUCA-187、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランがNUCA-189、γ-アミノプロピルトリエトキシシランがNUCA-1100、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシランがNUCA-1160、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランがNUCA-1120という商品名で、いずれも日本ユニカ(株)から市販されている。

【0051】カップリング剤の配合量は、添加による効果や耐熱性およびコストの面から、(1)、(2)および(3)の合計量100重量部に対し、0.1~10重量部とするのが好ましい。

【0052】さらに、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性を良くするために、イオン捕捉剤を配合することができる。

【0053】本発明における接着フィルムは、各成分を溶剤に分散してワニスとし、キャリアフィルム上に塗布、加熱、乾燥し、溶剤を除去することにより、キャリアフィルム上に形成された接着剤層として得られる。この際の加熱条件は、80~250℃で、10分間~20時間程度である。キャリアフィルムとしては、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルムなどのプラスチックフィルムが使用できる。

【0054】使用時にキャリアフィルムを剥離して接着剤層（すなわち接着フィルム）のみを使用することもできるし、キャリアフィルムとともに使用し、後で除去することもできる。接着剤層（すなわち接着フィルム）の厚さは、3～300μmであることが好ましく、10～200μmであることがより好ましく、20～100μmであることが特に好ましい。

【0055】上記溶剤は、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-エトキシエタノール、トルエン、ブチルセロソルブ、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノールなどの低沸点溶媒を用いるのが好ましい。また、塗膜性を向上するなどの目的で、高沸点溶媒を加えてよい。高沸点溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン、シクロヘキサンなどが挙げられる。

【0056】ワニスの製造は、らいかい機、3本ロールもしくはビーズミルなどにより、またはこれらを組み合わせて行うことができる。また、フィラーをエポキシ樹脂および硬化剤と混合した後、高分子化合物と混合することが好ましい。フィラーと低分子量物をあらかじめ混合した後、高分子量物を配合することにより、混合に要する時間を短縮することも可能となる。

【0057】本発明の接着フィルムは、単層のフィルムとして使用することができる。また、基材の片面または両面に、直接または他の層を介して、上記接着フィルムが積層されてなる基材付き接着フィルムとして使用することができる。さらに、その片面または両面に保護層を形成することもできる。

【0058】接着フィルムの製造時に使用する基材は、上記の接着フィルム製造時の加熱、乾燥条件に耐えるものであれば特に限定するものではない。たとえば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタートフィルム、メチルペンテンフィルムなどがある。これらのフィルムは2種以上組み合わせて多層フィルムとしてもよい。また、これらのフィルムは、シリコーン系やシリカ系の離型剤で処理されたものであってもよい。

【0059】上記基材付き接着フィルムをそのまま半導体装置の接着剤として用いる場合、上記基材は耐熱性のフィルムであることが好ましい。上記耐熱性のフィルムとしては、たとえば、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、メチルペンテンフィルムおよびポリエーテルナフタートフィルムなどが挙げられる。

【0060】次に本発明の接着フィルムの製造法について説明する。単層の接着フィルムの製造は、各成分を有機溶媒中で溶解、混合または混練する工程、基材上に前記混合物の層を形成させる工程、加熱して乾燥する工程、基材を除去する工程を経て行うことができる。フィラーを用いた場合の混合、混練は、通常の攪拌機、らい

かい機、三本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜、組み合わせて行うことができる。

【0061】基材付き接着フィルムの製造では、基材としての耐熱性フィルムを選択した後、基材を除去する工程を除く前記の各工程を行えばよい。また、両面に接着フィルム層が積層されてなる基材付き接着フィルムの製造は、上記各工程を片面に行った後、未塗装の他方の面上に前記混合物の層を形成させ、加熱、乾燥して行うことができる。

【0062】さらにその片面または両面に保護層を形成する場合、その保護層としては、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタートなどのポリエステルフィルムなどを使用することができる。

【0063】得られた接着フィルムは、通常は、室温下で、基材フィルムから剥がして、自己支持性の接着フィルムとし、半導体装置の製造に使用することができる。より具体的には、たとえば、半導体ウエハに本発明の接着フィルムとダイシングテープとをラミネートした後、ウエハおよび接着フィルムをチップに切断し、その後、ダイシングテープからピックアップした接着フィルム付き半導体素子を用いて、半導体素子同士または半導体素子と半導体支持部材とを接着することにより半導体装置を製造することができる。

【0064】また、上記接着フィルムを基材から剥がさず、そのまま半導体ウエハにラミネートし、ウエハと接着フィルムを同時にダイシングした後に接着層付き半導体素子としてピックアップし、半導体素子同士または半導体素子と半導体支持部材とを接着することにより半導体装置を製造することができる。

【0065】さらに、あらかじめ接着フィルムの接着面にダイシングテープをラミネートすることにより、接着フィルムとダイシングフィルムを一体化した半導体用の接着フィルムとすることもできる。この半導体用接着フィルムは、たとえば、ウエハ裏面にラミネートし、ウエハおよび接着フィルムを同時にダイシングした後に、接着フィルム付き半導体素子としてピックアップし、半導体素子同士または半導体素子と半導体支持部材とを接着することにより半導体装置を得ることができる。

【0066】得られた接着フィルムは、IC、LSIなどの半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレームなどのリードフレーム、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂などのプラスチックフィルム、ガラス不織布など基材にポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂などのプラスチックを含浸、硬化させたもの、アルミナなどのセラミックスなどの、支持部材の接合に用いることができる。また、パッケージの種類に応じて、半導体素子同士を接合部に用いることができる。

【0067】接合は、上記したような半導体素子と支持部材との間または半導体素子同士の間に本発明の接着フ

イルムを挟み、加熱圧着して、両者を接着させる。加熱温度は、100~300℃が好ましく、加熱時間は0.1~300秒間が好ましい。

#### 【0068】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、ここで使用したフィラーは、表面処理を行っていないものである。

#### 実施例1

エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190、油化エポキシシェル（株）製のエピコート828を使用）17.2g、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195、住友化学工業（株）製のESC N 195を使用）5.8g、エポキシ樹脂の硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業（株）製のプライオーフェンLF 2882を使用）15.3g、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカ一（株）製のNUC A-187を使用）0.2g、シリカフィラー（シーアイ化成（株）製のナノテックSiO<sub>2</sub>（平均粒径0.012μm）を使用）3.8gからなる組成物に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて90分間混練した。

【0069】これに、エポキシ含有アクリルゴム（重量平均分子量約70万、帝国化学産業（株）製のHTR-860P-3を使用）57.5g、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール（四国化成工業（株）製のキュアゾール2PZ-CNを使用）0.2gを添加し、攪拌モーターで30分混合し、得られたワニスを厚さ75μmの離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、膜厚が75μmのBステージ状態の塗膜を形成し、キャリアフィルムを備えた接着フィルムを形成した。

【0070】なお、重量平均分子量は以下の装置、カラムでGPC法により標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定した。

#### <GPC測定>

装置：（株）日立製作所製HPLC 635型

カラム：日立化成工業（株）製ゲルパックR-440、R-450およびR-400M

#### 【0071】実施例2

エポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量210、東都化成（株）製のYDCN 703を使用）19.3g、エポキシ樹脂の硬化剤としてクレゾールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業（株）製のプライオーフェンLF 2882を使用）12.9g、エポキシ基含有のアクリル共重合体としてエポキシ含有アクリルゴム（重量平均分子量約70万、帝国化学産業（株）製のHTR-860P-3を使用）6

4.3g、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール（四国化成工業（株）製のキュアゾール2PZ-CNを使用）0.2gを添加し、シランカップリング剤としてγ-ウレアドプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカ一（株）製のNUC A-1160を使用）0.3g、シリカフィラー（シーアイ化成（株）製のナノテックSiO<sub>2</sub>（平均粒径0.012μm）を使用）3.0gからなる組成物にメチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて90分間混練した。

【0072】得られたワニスを厚さ75μmの離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、膜厚が75μmのBステージ状態の塗膜を形成し、キャリアフィルムを備えた接着フィルムを形成した。なお、重量平均分子量は実施例1と同様の方法で行った。

#### 【0073】実施例3

フィラーに、シリカ（日本エロジル（株）のエロジル50（平均粒径は0.03μm））3.8gを使用した他は、実施例1と同様にしてキャリアフィルムを備えた接着フィルムを作製した。

#### 【0074】実施例4

フィラーに、三酸化二アンチモン（日本精鉱（株）製PATOX-U（平均粒径は0.02μm））3.8gを使用した他は、実施例1と同様にしてキャリアフィルムを備えた接着フィルムを作製した。

#### 【0075】比較例1

フィラーを添加しなかった他は、実施例1と同様にしてキャリアフィルムを備えた接着フィルムを作製した。

#### 【0076】比較例2

フィラーに、三酸化二アンチモン（日本精鉱（株）製PATOX-HS（平均粒径は0.02μm））0.05gを使用した他は、実施例1と同様にしてキャリアフィルムを備えた接着フィルムを作製した。

【0077】それぞれの条件下で得られた接着フィルムの空孔体積率の測定は、以下の方法で算出した。

【0078】（a）日立製作所製S-4500型のSEMを用いて、フィラーの平均粒径の100倍の長さを1辺とする正方形面積を有し、かつ空孔数が50個存在する場所のSEM写真を撮影する。

（b）その空孔を50個含む正方形面積の写真の上に、密度および膜厚が均一な透明なフィルムを載せて、50個すべての空孔の形に沿ってペンでトレースした後、トレースした空孔部分を切り離す。

（c）同様にして一定の正方形面積部分（50個の空孔部分を含む）を（b）と同様にペンでトレース後、その空孔を除く部分を切り離す。

（d）切り離した（b）と（c）の重量を測定し、

（b）/（c）を求める。

（e） $V = [(b)/(c)]^{1/2}$  を求める。

(f) (a)～(e)を5回繰り返し、得られたVの平均値を体積含有率とする。

得られた結果を表1に示す。

【0079】さらに、それぞれの接着フィルムの両面に、厚さ50μmのポリイミドフィルムを、温度80°C、圧力0.3MPa、搬送速度0.3m/minの条件でホットロールラミネーターを用いて張り合わせ、その後170°Cで1時間硬化した。このサンプルについて、耐熱性、耐PCT(プレッシャークッカーテスト)性を調べた。

【0080】耐熱性の評価方法には、吸湿はんだ耐熱試験は、85°C/相対湿度85%の環境下に48時間放置したサンプルを240°Cのはんだ槽中に浮かべ、40秒未満でふくれが発生したものを×、40秒以上120秒\*

\*未満でふくれが発生したものを○とした。さらに120秒以上でふくれが発生しなかったものを◎とした。

【0081】耐PCT試験は、121°C、2気圧、湿度100%の環境下で所定時間処理したものの外観を観察し、ふくれなどの異常がないもの○、異常が発生したものを×とした。

【0082】なお、フィラーと水との接触角 $\alpha$ は、フィラーを圧縮成形して平板を作製し、その上に、水滴を滴下し、その水滴が平板と接触する角度を接触角計で測定した。接触角の値は10回測定し平均値を採用した。フィラーを含まない配合物を塗布、乾燥させたものの水との接触角 $\beta$ も、同様にして測定した。

【0083】

【表1】

表1

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
フィラーと水との接触角( $\alpha$ ): $\alpha$	43.2	43.2	96.6	41.7	-	128.0
フィラーを除く配合物と水との接触角( $\beta$ ): $\beta$	144.0	128.0	144.0	144.0	144.0	144.0
接触角比(a/b)	0.30	0.33	0.67	0.29	-	0.88
0.01~2.0μmの空孔の存在	有り	有り	有り	有り	無し	有り
空孔の体積含有率(vol%)	2.8	1.9	2.4	3.6	-	0.01
吸湿はんだ耐熱試験	◎	◎	○	○	×	×
PCT100h	○	○	○	○	○	○
PCT200h	○	○	○	○	×	×
PCT300h	○	○	○	○	×	×
PCT400h	○	○	○	○	×	×
PCT500h	○	○	×	×	×	×

【0084】実施例1～4は、0.01～2.0μmの空孔が本発明の範囲内で存在する接着フィルムであり、これらの接着フィルムを用いた半導体用接合体は、吸湿はんだ耐熱性に優れ、耐PCT性が400時間以上であった。さらに、実施例2は、フィラーとしてシリカを使用し、変異原性を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用していないため、取り扱いが容易であるほか、環境や人体への悪影響も小さい特徴を有しながら、実施例1と同様に、吸湿はんだ耐熱性に優れ、耐PCT性が良い。

【0085】比較例1は、空孔が存在しないものであり、比較例2は、空孔は存在するが、その量は極めて少ない本発明の範囲外のものである。いずれも吸湿時のはんだ耐熱性が不十分であり、耐PCT性も100時間にすぎず、実施例1～4の耐PCT性に比べて著しく短時間である。

【0086】また、実施例1～4は、接触角比( $a/b$ )が<3/4すなわち0.75未満の接着フィルムであり、これらの接着フィルムを用いた半導体装置は、吸

湿はんだ耐熱性がよく、耐PCT性が400時間以上と良好であった。

【0087】比較例1は、フィラーを含有しない例、比較例2は、接触角比が3/4以上と本発明の範囲外のものである。いずれも吸湿はんだ耐熱性が不十分であり、耐PCT性も100時間にすぎず、十分な長さではなかった。

【0088】《多層構造のフィルムの製造例》接着剤フィルムをポリイミドコア材(宇部興産株式会社製ユーピレックス25SGA、厚さ25μmを用いた)の片面にホットロールラミネーターで100°C、速度0.3m/min、荷重0.3MPaの条件で貼合わせ、さらにポリイミドコア材の裏面に、同条件で接着フィルムを貼り合わせることにより、コア材の両面に接着剤を形成した接着フィルムを作製した。この三層構造のフィルムは、接着層とコア材層との間で剥離することなく、取り扱いやすいものであった。また、上記接着フィルムとして、キャリアフィルム付き接着フィルムを用い、この接着材層側をポリイミドコア材にラミネートすることによって、接着剤

層がカバーフィルムを有する多層構造の接着フィルムを作製した。得られたフィルムは保存、運搬、使用の際、接着剤層にシワが入ったり、異物が付着したりせず、作業性に優れたものであった。

【0089】《半導体装置の製造例》半導体搭載用配線基板として、ポリイミドフィルムを基材として用いたポリイミドフィルム基板（ポリイミドフィルム50μm厚、配線幅30μm、配線間隔40μm、配線線厚み20μm）を用いた。接着フィルムを所定の形状に切断し、切断された本発明の単層接着フィルムを配線基板の所望の位置に置き、140℃、1.5MPa、3秒間熱圧着し、貼り付けた。さらにこの接着フィルム付き配線基板と半導体チップを160℃、1.5MPa、3s間熱圧着し接着した。この後、170℃1時間保持し、接着剤を硬化させた後、半導体チップと配線基板の配線を金ワイヤで接続し、周囲をエポキシ樹脂系封止材で封止し、半導体装置を製造した。得られた半導体装置は耐PCT性\*

\*に優れるものであった。

【0090】《ウェハ裏面貼り付け方法における使用例》半導体ウエハに接着フィルム、およびダイシングテープをホットロールラミネーターで100℃、速度0.3mm/min、荷重0.3MPaの条件で貼合させた後、ウエハおよび接着フィルムをチップに切断し、その後、配線基板と接着フィルム付き半導体チップを160℃、1.5MPa、3秒間熱圧着し接着した。この後、170℃1時間保持し、接着剤を硬化させた後、半導体チップと配線基板の配線を金ワイヤで接続し、周囲をエポキシ樹脂系封止材で封止し、半導体装置を製造した。得られた半導体装置は耐PCT性に優れるものであった。

#### 【0091】

【発明の効果】本発明の接着フィルムは、吸湿後の耐熱性、耐リフロー性、吸湿後の接着性などに優れるものである。従って、このフィルムを用いた半導体装置は、信頼性に優れるものである。

#### フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>7</sup> 識別記号

H 0 1 L 21/52

// C 0 9 J 133/06

F I テーマコード（参考）

H 0 1 L 21/52 E

C 0 9 J 133/06

(72) 発明者 島田 靖

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田中 裕子

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 岩倉 哲郎

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 栗谷 弘之

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4J004 AA02 AA10 AA11 AA12 AA13

AA14 AA17 AA18 AB05 AC00

CA05 CA06 CC02 CC03 CD05

CD06 DB02 FA05 GA01

4J040 DF031 EB042 EC061 EC071

EC231 EF001 EG002 EH031

EK031 EK111 GA11 GA22

HA076 HA126 HA206 HA306

HA326 HB38 HB47 HC01

HC15 HC16 HC24 HC25 HD05

HD08 JA09 JB02 KA16 KA17

KA42 LA01 LA03 LA06 LA08

NA20

5F047 BA23 BA34 BB03 BB19